

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-122626

(43)Date of publication of application : 08.05.2001

(51)Int.Cl.

C01G 45/00

C01G 51/00

H01M 4/02

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-135519

(71)Applicant : NIPPON CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.05.2000

(72)Inventor : YONEKAWA FUMIHIRO  
YAMAZAKI NOBUYUKI

(30)Priority

Priority number : 11229758    Priority date : 16.08.1999    Priority country : JP

(54) LITHIUM-MANGANESE MULTI-COMPONENT OXIDE, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, LITHIUM SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium-manganese multi-component oxide which is enhanced in the capacity maintenance rate of a discharge capacity when used as a positive electrode active material of a lithium secondary battery a sharp grain size distribution and a high flow property.

SOLUTION: This lithium-manganese multi-component oxide is expressed by the general formula,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Me}_y\text{O}_{4-z}$  (where, Me is a metal element or transition metal element of an atomic number 11 or above exclusive of Mn; (x) assumes of a value of  $0 < x < 2.0$ ; (y)  $0 \leq y < 0.6$  and (z)  $0 \leq z < 2.0$ ) and the average grain size thereof is 0.1 to 50  $\mu\text{m}$ , the (n) value by Rosin-Rammler is  $\geq 3.5$  and the BET specific surface area is 0.1 to 1.5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-122626  
(P2001-122626A)

(43) 公開日 平成13年5月8日 (2001.5.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C O 1 G 45/00		C O 1 G 45/00	4 G 0 4 8
51/00		51/00	A 5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-135519 (P2000-135519)  
(22) 出願日 平成12年5月9日 (2000.5.9)  
(31) 優先権主張番号 特願平11-229758  
(32) 優先日 平成11年8月16日 (1999.8.16)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000230593  
日本化学工業株式会社  
東京都江東区亀戸9丁目11番1号  
(72) 発明者 米川 文広  
東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内  
(72) 発明者 山崎 信幸  
東京都江東区亀戸9丁目11番1号 日本化学工業株式会社研究開発本部内  
(74) 代理人 100098682  
弁理士 赤塚 賢次 (外1名)

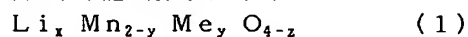
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガン複合酸化物、その製造方法、リチウム二次電池正極活物質及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 粒度分布がシャープで且つ流動性が高いことによりリチウム二次電池の正極活物質として用いられたときに放電容量の容量維持率が高くなるリチウムマンガン複合酸化物を提供すること。

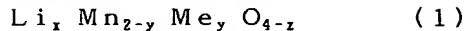
【解決手段】 本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、下記一般式 (1) ;



(式中、MeはMn以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、xは $0 < x < 2.0$ 、yは $0 \leq y < 0.6$ 、zは $0 \leq z < 2.0$ の値をとる。)で示され、平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、ロジン・ラムラーによるn値が3.5以上、且つ、BET比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)；



(式中、MeはMn以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、xは $0 < x < 2.0$ 、yは $0 \leq y < 0.6$ 、zは $0 \leq z < 2.0$ の値をとる。)で示されるリチウムマンガン複合酸化物において、平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、ロジン・ラムラーによるn値が3.5以上、且つ、BET比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物。

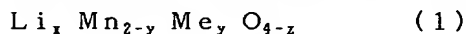
【請求項2】 安息角が $60^\circ$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のリチウムマンガン複合酸化物。

【請求項3】 (A) マンガン化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理してマンガン酸化物を得、次いで、リチウム化合物、又はリチウム化合物及びマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を混合し、焼成するか、あるいは(B) マンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、次いで、リチウム化合物を混合し、焼成するかして下記一般式(1)；



(式中、MeはMn以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、xは $0 < x < 2.0$ 、yは $0 \leq y < 0.6$ 、zは $0 \leq z < 2.0$ の値をとる。)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を得ることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 (C) マンガン化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、更に $900^\circ\text{C}$ 未満の温度で加熱処理した後、リチウム化合物、又はリチウム化合物及びマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を混合し、焼成するか、あるいは(D) マンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、更に $900^\circ\text{C}$ 未満の温度で加熱処理した後、リチウム化合物を混合し、焼成するかして下記一般式(1)；



(式中、MeはMn以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、xは $0 < x < 2.0$ 、yは $0 \leq y < 0.6$ 、zは $0 \leq z < 2.0$ の値をとる。)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を得ることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項5】 前記 $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理したマンガン酸化物は、四酸化マンガンであり、更に、 $900^\circ\text{C}$ 未満の温度に加熱処理したマンガン酸化物は、三酸化二マンガンであることを特徴とする請求項4記載のリチウムマンガン複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 前記三酸化二マンガンは、平均粒子径が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲である請求項5記載のリチウムマン

ガン複合酸化物の製造方法。

【請求項7】 請求項1又は2記載のリチウムマンガン複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質。

【請求項8】 請求項7記載のリチウム二次電池正極活物質を用いることを徴とするリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムマンガン複合酸化物、特にリチウム二次電池用のエネルギー密度の優れた正極活物質として有用なリチウム複合酸化物、その製造方法およびそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、民生用電子機器のポータブル化、コードレス化が急速に進むに従い、小型電子機器の電源としてリチウム二次電池が実用化されはじめている。このリチウム二次電池については、1980年に水島等によりコバルト酸リチウムがリチウム二次電池の正極活物質として有用であるとの報告(「マテリアル リサーチ ブレティン」vol. 115, 783~789頁(1980年))がなされて以来、リチウム系複合酸化物に関する研究開発が活発に進められており、これまでに正極活物質としてコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム及びマンガン酸リチウムなどが知られている。このうちマンガン酸リチウムは、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムと比較すると、原料が安価で製造コストが低くなるため従来より、種々の提案がされている。

【0003】例えば、特開平9-86993号公報には、Mnの平均酸化度が3.4~3.6価、BET比表面積が $1 \text{m}^2/\text{g}$ 以上であり、実質的に全ての一次粒子が $1 \mu\text{m}$ 未満であるリチウムマンガン酸化物、特開平10-162826号公報には、リチウムマンガン酸化物の平均粒径が $5 \mu\text{m}$ 以上 $30 \mu\text{m}$ 以下で、且つ平均粒径に対する粒径分布幅が $\pm 20\%$ 以下である正極活物質、また、特開平10-172569号公報には、平均粒径 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ の一次粒子が凝集してなる平均粒子径 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ の二次粒子からなるリチウムマンガン酸化物等が開示されている。

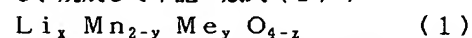
【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のリチウムマンガン酸化物等は粒度分布がブロードで、しかも流動性が低いため、上記のリチウムマンガン酸化物等を正極活物質として用いると正極のシートにする時に均一に塗布できないという問題が生じる。このため、該リチウムマンガン酸化物等を正極活物質として用いた二次電池は、正極にムラが生じて局所的に薄い部分に電流が集中すること等が生じ、充放電の回数が多くなるにつれて放電容量が低下する、すなわち放電容量の容量維持率が低いという問題があった。

【0005】従って、本発明の目的は、粒度分布がシャープで且つ流動性が高くなり、このため、リチウム二次電池の正極活物質として用いられたときに初期放電容量が高く、且つ、放電容量の容量維持率が高いリチウムマンガン複合酸化物及びその製造方法、該リチウムマンガン複合酸化物を含むリチウム二次電池正極活物質、及び該リチウム二次電池正極活物質を用いるリチウム二次電池を提供することにある。

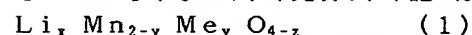
【0006】

【課題を解決するための手段】かかる実情において、本発明者らは鋭意検討を行った結果、マンガン化合物及びリチウム化合物並びに必要に応じてマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を混合し、焼成して下記一般式(1)；



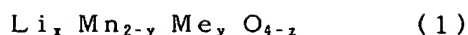
(式中、MeはMn以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、 $x$ は $0 < x < 2.0$ 、 $y$ は $0 \leq y < 0.6$ 、 $z$ は $0 \leq z < 2.0$ の値をとる。)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を得るに際し、前記マンガン化合物、あるいはマンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を焼成前に $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理すれば、あるいは更に $900^\circ\text{C}$ 未満の温度に加熱処理すれば、得られるリチウムマンガン複合酸化物は粒度分布がシャープで且つ流動性に優れ、該リチウムマンガン複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は初期放電容量が高く、且つ、放電容量の容量維持率が高くなることを見出し、本発明を完成するに至った。また、本発明者らは、該リチウムマンガン複合酸化物の平均粒子径及びBET比表面積が特定範囲内で、ロジン・ラムラーによる $n$ 値が特定値以上であることも見出した。

【0007】すなわち、本発明は、下記一般式(1)；



(式中、MeはMn以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、 $x$ は $0 < x < 2.0$ 、 $y$ は $0 \leq y < 0.6$ 、 $z$ は $0 \leq z < 2.0$ の値をとる。)で示されるリチウムマンガン複合酸化物において、平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、ロジン・ラムラーによる $n$ 値が3.5以上、且つ、BET比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物を提供するものである。

【0008】また、本発明は、(A)マンガン化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理してマンガン酸化物を得、次いで、リチウム化合物、又はリチウム化合物及びマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を混合し、焼成するか、あるいは(B)マンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、次いで、リチウム化合物を混合し、焼成するかして下記一般式(1)；



(式中、MeはMn以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、 $x$ は $0 < x < 2.0$ 、 $y$ は $0 \leq y < 0.6$ 、 $z$ は $0 \leq z < 2.0$ の値をとる。)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を得ることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法を提供するものである。

【0009】また、本発明は、(C)マンガン化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、更に $900^\circ\text{C}$ 未満の温度で加熱処理した後、リチウム化合物、又はリチウム化合物及びマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を混合し、焼成するか、あるいは(D)マンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、更に $900^\circ\text{C}$ 未満の温度で加熱処理した後、リチウム化合物を混合し、焼成するかして上記一般式(1)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を得ることを特徴とするリチウムマンガン複合酸化物の製造方法を提供するものである。

【0010】また、本発明は、上記リチウムマンガン複合酸化物を含むことを特徴とするリチウム二次電池正極活物質を提供するものである。

【0011】また、本発明は、上記リチウム二次電池正極活物質を用いることを特徴とするリチウム二次電池を提供するものである。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、上記一般式(1)で示され、スピネル構造を有する。上記一般式(1)において、MeはMn以外の原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素であり、例えば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、鉄、銅、亜鉛、イットリウム、ニオブ、モリブデン等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせて用いることができる。上記一般式(1)で示されるリチウムマンガン複合酸化物において、MeはMnの占めるサイトに必要により置換されるものである。上記リチウムマンガン複合酸化物のうち、Meが含まれたリチウムマンガン複合酸化物、いわゆるMe置換体は、リチウム二次電池におけるリチウムイオンのインターカレーション・デインターカレーション反応をより円滑、且つより高電位で行えるため好ましい。

【0013】上記リチウムマンガン複合酸化物は、平均粒子径が $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $4 \sim 20 \mu\text{m}$ である。また、ロジン・ラムラーによる $n$ 値が3.5以上、好ましくは4.0～6.0である。ここで、ロジン・ラムラーによる $n$ 値とは、レーザー法粒度分布測定装置を用いて、ロジン・ラムラー分布の式 $R = a \cdot \exp(-bx^n)$ を解析して算出した値であり、 $n$ 値が高いほど粒度分布がシャープ

であることを示す。本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、ロジン・ラムラーによる $n$ 値が上記値以上であるため、粒度分布がシャープで且つ流動性が高い。

【0014】また、本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、BET比表面積が $0.1 \sim 1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ である。BET比表面積が上記範囲内にあると、合成後、電池作製時までに粒子表面に吸着する水が少ないため好ましい。また、本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物は、平均粒子径が上記範囲内にあり、粒子の表面が滑らかであり、且つ、流動性が高いため、安息角が $60^\circ$ 以下、好ましくは $40 \sim 60^\circ$ 、さらに好ましくは $51 \sim 59^\circ$ である。

【0015】次に本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物の製造方法について説明する。本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物の第1の製造方法は、(A)マンガン化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理してマンガン酸化物を得、次いで、リチウム化合物、又はリチウム化合物及びマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を混合し、焼成するか、あるいは(B)マンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、次いで、リチウム化合物を混合し、焼成するかして下記一般式(1)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を得るものである。

【0016】また、本発明に係るリチウムマンガン複合酸化物の第2の製造方法は、(C)マンガン化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、更に $900^\circ\text{C}$ 未満の温度で加熱処理した後、リチウム化合物、又はリチウム化合物及びマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を混合し、焼成するか、あるいは(D)マンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を $900^\circ\text{C}$ 以上の温度に加熱処理し、更に $900^\circ\text{C}$ 未満の温度で加熱処理した後、リチウム化合物を混合し、焼成するかして下記一般式(1)で示されるリチウムマンガン複合酸化物を得るものである。

【0017】原料としては、マンガン化合物、リチウム化合物、及び必要に応じてマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物が用いられる。マンガンを除く原子番号11以上の金属元素又は遷移金属元素としては、例えば、マグネシウム、アルミニウム、チタン、バナジウム、クロム、コバルト、鉄、銅、亜鉛、イットリウム、ニオブ、モリブデン等が挙げられる。

【0018】マンガン化合物、リチウム化合物、及びマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物としては、工業的に入手できるものであればどのようなものでもよいが、例えば、それぞれの金属の酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び有機酸塩が挙げら

れる。具体的には、マンガン化合物としては、電解二酸化マンガン及び化学合成二酸化マンガンが工業的に入手し易く、安価であるため好ましい。また、リチウム化合物としては、炭酸リチウムが工業的に入手し易く、安価であるため好ましい。これらの原料は、いずれも製造履歴は問わないが、高純度リチウムマンガン複合酸化物を製造するために、可及的に不純物含有量が少ないものであることが好ましい。また、マンガン化合物及びリチウム化合物は、それぞれの化合物を1種又は2種以上組み合わせる用いることができる。また、マンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物は、上記例示金属の化合物を1種又は2種以上組み合わせる用いることができる。

【0019】本発明の第1の製造方法において、マンガン化合物、又はマンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物は、他の化合物と混合し焼成する前に $900^\circ\text{C}$ 以上、好ましくは $940^\circ\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ に所定時間加熱処理される(以後、「粒子成長加熱処理」とも言う。)。加熱処理は、焼成前の少なくとも一度において加熱処理されればよく、焼成前の二度、またはそれ以上加熱処理されてもよい。

【0020】マンガン化合物は、加熱処理しない通常の状態においては、例えば、図1に示すように、粒径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度で、且つ、粒度分布が $1 \mu\text{m}$ 未満の微小粒子によるピークと $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子によるピークとの複数のピークを有するブロードなものになっている。しかし、本発明の加熱処理により、例えば、図2又は図3に示すように、微小粒子が成長して $1 \mu\text{m}$ 未満の微小粒子が実質的に存在しなくなると共に粒子径が大きくなるため、粒径が $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度で、且つ、粒度分布が $2 \mu\text{m}$ 以上の粒子による1つのピークのみ極めてシャープなものになる。上記加熱処理の温度は $900^\circ\text{C}$ 未満であるとほとんど粒子成長しないため好ましくない。また、該温度が $1200^\circ\text{C}$ を超えると、マンガン化合物が焼結し粒径の制御が困難になるため好ましくない。粒子成長加熱処理の時間は、 $0.5 \sim 24$ 時間、好ましくは $1 \sim 20$ 時間、さらに好ましくは $5 \sim 12$ 時間である。なお、加熱処理の時間が1時間以上になるとマンガン化合物の粒子の成長が略飽和するが、その後も上記温度範囲内で保持し続けると粒子表面が滑らかになるため好ましい。

【0021】本発明の第2の製造方法において、マンガン化合物、又はマンガン化合物とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物若しくは遷移金属化合物は、他の化合物と混合し焼成する前に粒子成長加熱処理され、更に、 $900^\circ\text{C}$ 未満、好ましくは $200 \sim 800^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $400 \sim 700^\circ\text{C}$ で所定時間加熱処理される(以後、「相転移加熱処理」とも言う。)。この相転移加熱処理において、粒子成長加熱処理後、粒子成長し

た四酸化三マンガンを三酸化二マンガンに相転移させる。相転移加熱処理温度が200℃未満では四酸化三マンガンを三酸化二マンガンへの相転移に時間がかかり、工業的に有利ではない。一方、900℃を越えると三酸化二マンガンへの相転移が起こりにくくなる傾向がある点で好ましくない。相転移加熱処理の時間は、通常3～24時間、好ましくは5～12時間である。四酸化三マンガンを三酸化二マンガンへの相転移は、X線回折法により確認することができ、必要であれば、四酸化三マンガンのピークがなくなるまで、上記温度範囲で何度でも加熱処理できる。また、適度に粒子成長した四酸化三マンガンを相転移加熱処理する際、予め冷却後、粉碎などの手段で粒子に十分な酸素を供給しておくことが好ましい。

【0022】上記相転移加熱処理により、三酸化二マンガンは、レーザー法粒度分布測定装置を用いて測定した平均粒子径が5～30 $\mu\text{m}$ 、好ましくは7～15 $\mu\text{m}$ で、且つ実質的に1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子が存在しない、シャープな粒度分布なものとなる。

【0023】本発明に係る製造方法においては、例えば、まず、上記のマンガ化合物、リチウム化合物、及び必要であればマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を混合する。混合は、乾式又は湿式のいずれの方法でもよいが、製造が容易であるため乾式が好ましい。乾式混合の場合は、原料が均一に混合するようなブレンダーを用いることが好ましい。また、湿式混合の場合、例えば、リチウム塩水溶液にマンガ塩を添加混合して攪拌したり、又はリチウム塩水溶液にマンガ塩とマンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物とを添加混合して攪拌したりすることが好ましい。なお、湿式混合の場合は、混合後は水分を除去して乾燥した混合物とすることが好ましい。

【0024】次に、混合物を焼成する。焼成条件は、リチウムマンガ複合酸化物を製造可能な温度で行えばよく、焼成温度は500～1100℃、好ましくは700～900℃である。また、焼成時間は、1～24時間、好ましくは10～20時間である。焼成は、大気中又は酸素雰囲気中のいずれで行ってもよく、特に制限されない。

【0025】さらに、焼成方法について具体例を挙げて説明するが、焼成方法はこれらに限定されるものではない。以下において、マンガ化合物をA、A'、A''、a'又はa''、リチウム化合物をB又はB'、マンガンを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物をC、C'又はc'とも示す。なお、Aは加熱処理がされていないマンガ化合物、A'は一回粒子成長加熱処理されたマンガ化合物、A''は二回粒子成長加熱処理されたマンガ化合物、a'はA'を900℃未満の温度で相転移加熱処理したマンガ酸化物、a''はA''を

900℃未満の温度で相転移加熱処理したマンガ酸化物、Bは加熱処理がされていないリチウム化合物、B'は一回粒子成長加熱処理されたリチウム化合物、Cは加熱処理がされていないマンガを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物、C'は一回加熱処理されたマンガを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物、c'はC'を900℃未満の温度で相転移加熱処理したマンガを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物を示す。

【0026】(1) Aを900℃以上で0.5～24時間粒子成長加熱処理してA'にした後、A'、B及びCを混合し、500～1100℃で1～24時間焼成する方法。また、この方法において、CをAと共に混合後加熱処理してA'及びC'の混合物にした後、この混合物にBを添加して、A'、B及びC'の混合物とした後、同様に焼成してもよい。

(2) Aを(1)と同様に粒子成長加熱処理(一回目)してA'にした後、該A'と加熱未処理のAとを混合し一回目と同様に粒子成長加熱処理(二回目)してA''及びA'の混合物とし、この混合物にB及びCを混合して、A''、A'、B及びCの混合物とした後、(1)と同様に焼成する方法。また、この方法において、二回目の粒子成長加熱処理の際にCをA'及びAと共に混合してA'、A及びCとし、これを粒子成長加熱処理(二回目)してA''、A'及びC'の混合物とした後、さらにBを添加してA''、A'、B及びC'の混合物とした後、同様に焼成してもよい。

【0027】(3) Aを900℃以上で0.5～24時間粒子成長加熱処理してA'にした後、A'を更に200～900℃未満の温度で3～24時間相転移加熱処理してa'とした後、a'及びBを混合し、500～1100℃で1～24時間焼成する方法。また、この方法において、CをAと共に混合後粒子成長加熱処理してA'及びC'の混合物にした後、更に、200～900℃未満の温度で粒子成長加熱処理して、a'とc'の混合物とした後、この混合物にBを添加して、a'、B及びc'の混合物とし、同様に焼成してもよい。

(4) Aを(3)と同様に粒子成長加熱処理(一回目)してA'にした後、該A'と加熱未処理のAとを混合し一回目と同様に粒子成長加熱処理(二回目)してA'及びA''の混合物とし、この混合物を200～900℃未満で3～24時間相転移加熱処理して、a'とa''の混合物とし、この混合物にB及びCを混合して、a'、a''、B及びCの混合物とした後と同様に焼成する方法。また、この方法において、二回目の加熱処理の前にCをA及びA'と共に混合してA、A'及びCとし、これを粒子成長加熱処理(二回目)してA'、A''及びC'の混合品とした後、この混合品を、200～900℃未満で3～24時間相転移加熱処理して、a'、a''及びc'の混合物とし、さらにBを添加してa'、

a”、B及びc’の混合物とした後、同様に焼成してもよい。

【0028】上記(2)及び(4)の方法では、一回加熱処理して粒子径が大きくなったA’に未処理で粒子径の小さいAを添加して混合するが、この際、A’及びAの混合物は粒子径がA’とAの中間値をとる。このため、A’とAの配合比率を変えることにより焼成されるリチウムマンガ複合酸化物の粒子径を調製することができるため好ましい。

【0029】本発明において、上記(1)～(4)の方法によるリチウムマンガ複合酸化物の製造方法において、焼成前にマンガ化合物とマンガを除く原子番号11以上の金属化合物又は遷移金属化合物との混合物を900℃以上の温度で加熱処理し、又は、900℃以上の加熱処理後、900℃未満で更に加熱処理して、次いで、リチウム化合物を添加して焼成を行うことが、前記一般式(1)で表されるリチウムマンガ複合酸化物の式中、MnとMeの均一置換が行われることから好ましい。

【0030】また、上記(1)～(4)の方法において、一旦、リチウムマンガ複合酸化物を焼成した後、該リチウムマンガ複合酸化物に、さらに、Bを添加混合してリチウムの組成比が上記一般式(1)におけるリチウムの組成比xよりも過剰となるようにした後、再度焼成してリチウムマンガ複合酸化物を得てもよい。得られたリチウムマンガ複合酸化物を、リチウム二次電池の正極活物質として用いるとリチウム二次電池の初期放電容量及び放電容量の容量維持率が高くなる。特に、上記した相転移加熱処理方法を含む方法で得られるリチウムマンガ複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として用いると50℃のような高温における放電容量の容量維持率(サイクル特性)が高くなる。

【0031】焼成後は、適宜冷却し、必要に応じ粉碎してリチウムマンガ複合酸化物を得る。なお、必要に応じ行われる粉碎は、焼成して得られるリチウムマンガ複合酸化物がもろく結合したブロック状のものである場合等に適宜行うが、リチウムマンガ複合酸化物の粒子自体は上記特定の平均粒子径、ロジン・ラムラーn値、BET比表面積を有するものである。得られたリチウムマンガ複合酸化物は、平均粒子径が0.1～50μm、好ましくは1～20μm、さらに好ましくは4～20μmであり、ロジン・ラムラーによるn値が3.5以上、好ましくは4.0～6.0であり、BET比表面積が0.1～1.5m<sup>2</sup>/g、好ましくは0.1～1m<sup>2</sup>/g、さらに好ましくは0.3～0.7m<sup>2</sup>/gである。また、安息角が60°以下、好ましくは40～60°、さらに好ましくは51～59°である。本発明のリチウムマンガ複合酸化物は、リチウム二次電池正極活物質等に使用することができる。

【0032】本発明に係るリチウム二次電池正極活物質

は、上記リチウムマンガ複合酸化物が用いられる。正極活物質は、後述するリチウム二次電池の正極合剤、すなわち、正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要に応じてフィラー等とからなる混合物の一原料である。本発明に係るリチウム二次電池正極活物質は、上記リチウムマンガ複合酸化物からなるため、他の原料と共に混合して正極合剤を調製する際に混練が容易であり、また、得られた正極合剤を正極集電体に塗布する際の塗工性が容易になる。

【0033】本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池正極活物質を用いるものであり、正極、負極、セパレータ、及びリチウム塩を含有する非水電解質からなる。正極は、例えば、正極集電体上に正極合剤を塗布乾燥等して形成されるものであり、正極合剤は正極活物質、導電剤、結着剤、及び必要により添加されるフィラー等からなる。本発明に係るリチウム二次電池は、上記リチウム二次電池正極活物質の粒度分布がシャープであるため、正極に正極活物質であるリチウムマンガ複合酸化物が均一に塗布されている。このため、正極に局所的に電流が集中することがなく、放電容量の容量維持率が高い。

【0034】正極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、チタン、焼成炭素、アルミニウムやステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの等が挙げられる。

【0035】導電剤としては、例えば、天然黒鉛及び人工黒鉛等の黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、炭素繊維や金属、ニッケル粉等の導電性材料が挙げられ、天然黒鉛としては、例えば、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛及び土状黒鉛等が挙げられる。これらは、1種又は2種以上組み合わせ用いることができる。導電剤の配合比率は、正極合剤中、1～50重量%、好ましくは2～30重量%である。

【0036】結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロース、ポリビニルピロリドン、エチレンプロピレンジエンターポリマー(EPDM)、スルホン化EPDM、スチレンブタジエンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキッドなどの多糖類、熱可塑性樹脂、ゴム弾性を有するポリマー等が挙げられ、これらは1種または2種以上組み合わせ用いることができる。結着剤の配合比率は、正極合剤中、2～30重量%、好ましくは5～15重量%である。

【0037】フィラーは正極合剤において正極の体積膨張等を抑制するものであり、必要により添加される。フィラーとしては、構成された電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。



が、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、正極合剤中、0～30重量%が好ましい。

【0038】負極は、負極集電体上に負極材料を塗布乾燥等して形成される。負極集電体としては、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導体であれば特に制限されるものでないが、例えば、ステンレス鋼、ニッケル、銅、チタン、アルミニウム、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀を表面処理させたもの、及びアルミニウム-カドミウム合金等が挙げられる。

【0039】負極材料としては、特に制限されるものではないが、例えば、炭素質材料や金属複合酸化物、リチウム金属、リチウム合金等が挙げられる。炭素質材料としては、例えば、難黒鉛化炭素材料、黒鉛系炭素材料等が挙げられる。金属複合酸化物としては、例えば、 $\text{Sn}_p\text{M}^{1}_{1-p}\text{M}^{2}_q\text{O}_r$  (式中、 $\text{M}^1$  はMn、Fe、Pb及びGeから選ばれる1種以上の元素を示し、 $\text{M}^2$  はAl、B、P、Si、周期律表第1族、第2族、第3族及びハロゲン元素から選ばれる1種以上の元素を示し、 $0 < p \leq 1$ 、 $1 \leq q \leq 3$ 、 $1 \leq r \leq 8$ を示す。)等の化合物が挙げられる。

【0040】セパレーターとしては、大きなイオン透過度を持ち、所定の機械的強度を持った絶縁性の薄膜が用いられる。耐有機溶剤性と疎水性からポリプロピレンなどのオレフィン系ポリマーあるいはガラス繊維あるいはポリエチレンなどからつくられたシートや不織布が用いられる。セパレーターの孔径としては、一般的に電池用として有用な範囲であればよく、例えば、0.01～10  $\mu\text{m}$  である。セパレーターの厚みとしては、一般的な電池用の範囲であればよく、例えば5～300  $\mu\text{m}$  である。なお、後述する電解質としてポリマーなどの固体電解質が用いられる場合には、固体電解質がセパレーターを兼ねるようであってもよい。また、放電や充放電特性を改良する目的で、ピリジン、トリエチルフォスファイト、トリエタノールアミン等の化合物を電解質に添加してもよい。

【0041】リチウム塩を含有する非水電解質は、非水電解質とリチウム塩とからなるものである。非水電解質としては、非水電解液又は有機固体電解質が用いられる。非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロキシフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルフォキシド、

1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、蟻酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキサゾジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、ジエチルエーテル、1,3-プロパンサルトン等の非プロトン性有機溶媒の1種または2種以上を混合した溶媒が挙げられる。

【0042】有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体又はこれを含むポリマー、ポリプロピレンオキサライド誘導体又はこれを含むポリマー、リン酸エステルポリマー等が挙げられる。リチウム塩としては、上記非水電解質に溶解するものが用いられ、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、クロロボランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、四フェニルホウ酸リチウム等の1種または2種以上を混合した塩が挙げられる。

【0043】電池の形状はボタン、シート、シリンダー、角等いづれにも適用できる。本発明に係るリチウム二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ノートパソコン、ラップトップパソコン、ポケットワープロ、携帯電話、コードレス子機、ポータブルCDプレーヤー、ラジオ等の電子機器、自動車、電動車両、ゲーム機器等の民生用電子機器が挙げられる。

【0044】

【実施例】次に、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって、本発明を制限するものではない。

【0045】(リチウムマンガン複合酸化物の製造)

実施例1

平均粒径3.2  $\mu\text{m}$  の電解合成二酸化マンガン20gを1000℃で12時間加熱処理し、冷却し、軽く粉碎した。加熱処理前の平均粒子径と粒度分布について表1及び図1に示し、また、加熱処理後の平均粒子径と粒度分布について表1及び図2に示す。次いで、該加熱処理した電解合成二酸化マンガンに平均粒径3.0  $\mu\text{m}$  の炭酸リチウム4.48gを添加混合してアルミナるつぽに入れ、900℃で12時間空気雰囲気下で焼成した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

【0046】

【表1】



電解合成二酸化マンガンの加熱処理 の条件	用いられ る実施例 の番号	電解合成二酸化 マンガンの平均 粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	粒度分布 グラフ記 載の図
加熱処理なし	実施例 1	3. 2	図 1
1000℃で12時間の加熱処理後	実施例 1	11. 9	図 2
900℃で12時間の加熱処理後	実施例 2	6. 8	図 3

【0047】表1、図1及び図2の結果から、原料のマンガン化合物を900℃以上の温度に加熱処理することにより、酸化マンガンの粒子が成長し、1 $\mu\text{m}$ 以下の粒子が存在しない極めてシャープな粒度分布を有するものが得られることが判る。

#### 【0048】実施例2

加熱処理前の平均粒子径と粒度分布が表1及び図1に示される平均粒径3.2 $\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを用い、該電解合成二酸化マンガン20gを900℃で12時間加熱処理し、冷却し、軽く粉砕した。加熱処理後の平均粒子径と粒度分布について表1及び図3に示す。次いで、該900℃で加熱処理した電解合成二酸化マンガンを用いた以外は実施例1と同様にして、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を得た。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラーン値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0049】実施例3

平均粒径3.2 $\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガン10gを1000℃で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理した電解合成二酸化マンガンに加熱処理していない電解合成二酸化マンガン10gを添加混合し、アルミナるつぽに入れ、1000℃で12時間空気雰囲気下で再度加熱処理し、冷却して平均粒子径が11.8 $\mu\text{m}$ の処理物を得た。次いで、該加熱処理物に平均粒径3.0 $\mu\text{m}$ の炭酸リチウム4.48gを添加混合してアルミナるつぽに入れ、900℃で12時間空気雰囲気下で焼成した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラーン値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0050】実施例4

平均粒径3.2 $\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガン20gに平均粒径2.8 $\mu\text{m}$ の酸化コバルト0.9gを添加混合し、1000℃で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物に平均粒径3.0 $\mu\text{m}$ の炭酸リチウム4.70gを添加混合してアルミナるつぽに入れ、900℃で12時間空気雰囲気下で焼成した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のピークを有すると共に、酸化コバルトを含む他のコバ

ルト化合物(コバルト酸リチウム等)のピークを有さないことを確認した。これにより、該化合物はCoが固溶したリチウムマンガン複合酸化物であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラーン値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0051】実施例5

平均粒径3.2 $\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガン20.0gと平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム1.11gを混合し、1000℃で12時間加熱処理し、冷却した。該加熱処理物に平均粒径3.0 $\mu\text{m}$ の炭酸リチウム4.48gを添加混合してアルミナるつぽに入れ、900℃で12時間空気雰囲気下で焼成し、冷却した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラーン値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0052】実施例6

平均粒径3.2 $\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガン10.0gと平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム0.55gを混合し、1000℃で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物と平均粒径3.2 $\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガン10.0gと平均粒径1.0 $\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム0.55gを混合し、1000℃で12時間加熱処理し、冷却した。該加熱処理した電解合成二酸化マンガンに平均粒径3.0 $\mu\text{m}$ の炭酸リチウム4.48gを添加混合してアルミナるつぽに入れ、900℃で12時間空気雰囲気下で焼成し、冷却した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラーン値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0053】実施例7

平均粒径3.2 $\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガン20.0gを1000℃で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物を650℃で8時間加熱処理し、冷却した(平均粒子径9.0 $\mu\text{m}$ )。次いで、該加熱処理物に平均粒径3.0 $\mu\text{m}$ の炭酸リチウム4.48gを添加混合してアルミナるつぽに入れ、900℃で12時間空気雰囲気下で焼成し、冷却した。得られた化合物は、X

線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0054】実施例8

平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを $10\text{g}$ を $1000^\circ\text{C}$ で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理した電解合成二酸化マンガンを、加熱処理していない電解合成二酸化マンガンを添加混合し、アルミナるつぼに入れ、 $1000^\circ\text{C}$ で12時間空気雰囲気下で再度加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理した電解合成二酸化マンガンをアルミナるつぼに入れ、 $650^\circ\text{C}$ で8時間空気雰囲気下で再度加熱処理し、冷却した（平均粒子径 $16.6\mu\text{m}$ ）。次いで、該加熱処理物に平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の炭酸リチウム $4.48\text{g}$ を添加混合してアルミナるつぼに入れ、 $900^\circ\text{C}$ で12時間空気雰囲気下で焼成した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0055】実施例9

平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを $20\text{g}$ に平均粒径 $2.8\mu\text{m}$ の酸化コバルト $0.9\text{g}$ を添加混合し、 $1000^\circ\text{C}$ で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、加熱処理した電解合成二酸化マンガ及び酸化コバルトの混合物を $650^\circ\text{C}$ で8時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物に平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の炭酸リチウム $4.70\text{g}$ を添加混合してアルミナるつぼに入れ、 $900^\circ\text{C}$ で12時間空気雰囲気下で焼成した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ のピークを有すると共に、酸化コバルトを含む他のコバルト化合物（コバルト酸リチウム等）のピークを有さないことを確認した。これにより、該化合物はC $\alpha$ が固溶したリチウムマンガ複合酸化物であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0056】実施例10

平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを $20.0\text{g}$ と平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム $1.11\text{g}$ を混合し、 $1000^\circ\text{C}$ で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物を $650^\circ\text{C}$ で8時間加熱処理し、冷却した（平均粒子径 $9.0\mu\text{m}$ ）。次いで、該加熱処理物に平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の炭酸リチウム $4.48\text{g}$ を添加混合してアルミナるつぼに入れ、 $900^\circ\text{C}$ で12時間空気雰囲気下で焼成し、冷却した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

て表2に示す。

#### 【0057】実施例11

平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを $10.0\text{g}$ と平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム $0.55\text{g}$ を混合し、 $1000^\circ\text{C}$ で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物と平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを $10.0\text{g}$ と平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム $0.55\text{g}$ を混合し、 $1000^\circ\text{C}$ で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物を $650^\circ\text{C}$ で8時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物に平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の炭酸リチウム $4.48\text{g}$ を添加混合してアルミナるつぼに入れ、 $900^\circ\text{C}$ で12時間空気雰囲気下で焼成し、冷却した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0058】実施例12

平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを $20.0\text{g}$ を $1000^\circ\text{C}$ で12時間加熱処理し、冷却した。次いで、該加熱処理物を $650^\circ\text{C}$ で8時間加熱処理し、冷却した（平均粒子径 $9.0\mu\text{m}$ ）。該加熱処理物に平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の炭酸リチウム $4.48\text{g}$ と平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム $1.11\text{g}$ を混合してアルミナるつぼに入れ、 $900^\circ\text{C}$ で12時間空気雰囲気下で焼成し、冷却した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0059】比較例1

平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを $20\text{g}$ と平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の炭酸リチウム $4.48\text{g}$ を添加混合してアルミナるつぼに入れ、 $900^\circ\text{C}$ で12時間空気雰囲気下で焼成した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0060】比較例2

平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の電解合成二酸化マンガンを $20\text{g}$ と平均粒径 $1.0\mu\text{m}$ の水酸化アルミニウム $1.11\text{g}$ と平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の炭酸リチウム $4.48\text{g}$ を添加混合してアルミナるつぼに入れ、 $900^\circ\text{C}$ で12時間空気雰囲気下で焼成した。得られた化合物は、X線回折でスピネル構造を有する $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ であることが確認された。この化合物の平均粒子径、ロジン・ラムラー $n$ 値、BET比表面積及び安息角について表2に示す。

#### 【0061】

【表2】

	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	ロジン・ラム ラー n 値	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	安息角 ( $^\circ$ )
実施例 1	6.8	4.47	0.68	57.6
実施例 2	6.8	3.54	1.22	59.2
実施例 3	8.3	4.18	0.60	51.5
実施例 4	7.2	5.50	0.66	55.8
実施例 5	9.9	4.11	0.96	57.3
実施例 6	13.5	3.72	0.91	56.6
実施例 7	10.8	3.57	0.73	59.8
実施例 8	10.5	3.32	0.71	58.8
実施例 9	6.9	4.7	0.68	56.1
実施例 10	8.8	3.65	0.99	57.6
実施例 11	10.2	3.18	0.93	58.9
実施例 12	8.9	3.59	0.89	59.2
比較例 1	6.4	2.24	1.98	75.5
比較例 2	9.3	1.98	1.96	73.6

## 【0062】実施例 13

(リチウム二次電池の作製) 実施例 1 で得られたリチウムマンガン複合酸化物 70 重量%、黒鉛粉末 20 重量%、ポリフッ化ビニリデン 10 重量%混合して正極合剤とし、これを N-メチル-2-ピロリジノンに分散させて混練ペーストを調製した。該混練ペーストをアルミ箔に塗布した後、乾燥、プレスして直径 15mm の円盤に打ち抜いて正極板を得た。この正極板を用いて、セパレーター、負極、集電板、取り付け金具、外部端子、電解液等の角部材を用いてリチウム二次電池を作製した。負極としては金属リチウム箔、電解液としてはエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの 1:1 混合液 1 リットルに  $\text{LiPF}_6$  1 モルを溶解したものをを用いた。得られたリチウム二次電池を 25℃ で作動させ、放電容量を測定した。放電容量は以下のようにして測定し、1 サイクル目の放電容量を初期放電容量、20 サイクル繰り返したときの放電容量の保持率を下記のようにして測定し容量維持率とした。室温又は 50℃ における初期放電容量及び容量維持率の結果を表 3 に示す。

## 【0063】実施例 14

(リチウム二次電池の作製) 実施例 1 で得られたリチウムマンガン複合酸化物 70 重量%の代わりに、実施例 9 で得られたリチウムマンガン複合酸化物 70 重量%を用いた以外は、実施例 13 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池を実施例 13 と

同様にして室温又は 50℃ における初期放電容量及び容量維持率を測定した。これらの結果を表 3 に示す。

## 【0064】比較例 3

実施例 1 で得られたリチウムマンガン複合酸化物 70 重量%の代わりに、比較例 1 で得られたリチウムマンガン複合酸化物 70 重量%を用いた以外は、実施例 13 と同様にして、リチウム二次電池を作製した。得られたリチウム二次電池を実施例 13 と同様にして初期放電容量及び容量維持率を測定した。これらの結果を表 3 に示す。

## 【0065】(リチウム二次電池の評価方法)

## ・放電容量の測定

室温条件下、正極に対して 0.2 mA/cm<sup>2</sup> で 4.3V まで充電した後、3.5V まで放電させる充放電を 1 サイクル行い、放電容量を測定した。一方、50℃ 条件下では、正極に対して 0.5 mA/cm<sup>2</sup> で 4.3V まで充電した後、3.5V まで放電させる充放電を 1 サイクル行い、放電容量を測定した。

## ・容量維持率の測定

上記放電容量の測定における充放電を 20 サイクル行い、下記式により容量維持率を算出した。

$$\text{容量維持率 (\%)} = (20 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 100 / (1 \text{ サイクル目の放電容量})$$

## 【0066】

## 【表 3】

	初期放電容量 (mAh/g)		容量維持率 (%)	
	室温	50℃	室温	50℃
実施例13	110.8	110.2	97.0	96.4
実施例14	110.7	110.1	98.4	98.2
比較例3	110.9	109.9	95.0	88.0

【0067】

【発明の効果】本発明のリチウムマンガ複合酸化物は、粒度分布がシャープで且つ流動性に優れ、該リチウムマンガ複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は初期放電容量が高く、且つ、放電容量の容量維持率が高い。また、本発明のリチウムマンガ複合酸化物の製造方法によれば、上記のような優れた特性を有するリチウムマンガ複合酸化物を得ることができ

る。

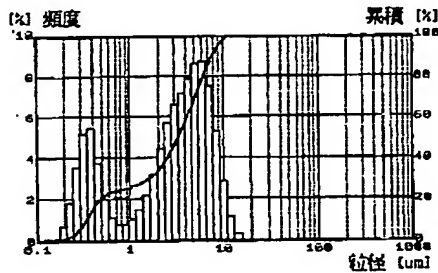
【図面の簡単な説明】

【図1】加熱処理前の電解合成二酸化マンガンの粒度分布を示すグラフである。

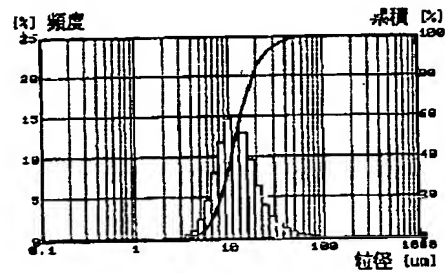
【図2】1000℃加熱処理後の電解合成二酸化マンガンの粒度分布を示すグラフである。

【図3】900℃加熱処理後の電解合成二酸化マンガンの粒度分布を示すグラフである。

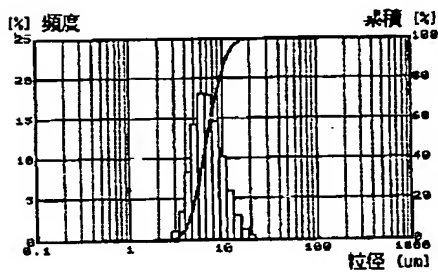
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB05 AC06 AD04 AD06  
AE05  
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL12  
AM03 AM04 AM05 AM07 DJ17  
HJ02 HJ05 HJ07 HJ13 HJ14  
5H050 AA07 AA08 BA17 CA09 CB07  
CB11 EA23 EA24 GA02 GA27  
HA02 HA05 HA07 HA13 HA14